

AO

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-138000

(43)Date of publication of application : 01.06.1993

(51)Int.Cl.

B01J 3/06

C01B 31/06

(21)Application number : 03-301813

(71)Applicant : SUMITOMO ELECTRIC IND LTD

(22)Date of filing : 18.11.1991

(72)Inventor : SUMIYA HITOSHI

GODA YASUSHI

SATO SHUICHI

(54) METHOD FOR SYNTHESIZING DIAMOND SINGLE CRYSTAL

(57)Abstract

PURPOSE: To provide a new method for synthesizing a colorless transparent diamond single crystal having high quality and usable for ornaments, optical parts, etc.

CONSTITUTION: When a diamond single crystal is synthesized by a temp. difference method, an Al-X intermetallic compd. (X is Ti, Zr, Hf, V, Nb or Ta) is added as a nitrogen getter to a solvent metal. Since a colorless transparent IIa type diamond crystal almost free from inclusion and having high quality can stably be synthesized at a low cost, a synthetic diamond single crystal usable for ornaments and optical parts is advantageously produced.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

16.04.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3206050

[Date of registration]

06.07.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

USPS EXPRESS MAIL
ED 636 851 893 US
MAR 17 2006

AD

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-138000

(43)公開日 平成5年(1993)6月1日

(51)Int.Cl.⁵

B 0 1 J 3/06

C 0 1 B 31/06

識別記号

庁内整理番号

S 2102-4G

FI

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数3(全7頁)

(21)出願番号 特願平3-301813

(22)出願日 平成3年(1991)11月18日

(71)出願人 000002130

住友電気工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号

(72)発明者 角谷 均

兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友
電気工業株式会社伊丹製作所内

(72)発明者 郷田 靖

兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友
電気工業株式会社伊丹製作所内

(72)発明者 佐藤 周一

兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友
電気工業株式会社伊丹製作所内

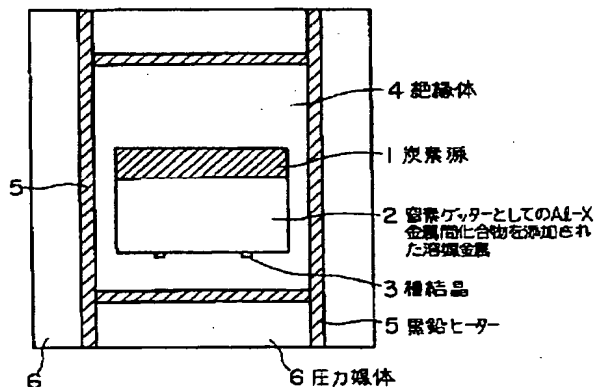
(74)代理人 弁理士 内田 明 (外2名)

(54)【発明の名称】 ダイヤモンド単結晶の合成方法

(57)【要約】

【目的】 装飾用途や光学部品などに用いることができる無色透明で良質なダイヤモンド単結晶の新規な合成方法を提供する。

【構成】 温度差法によるダイヤモンド単結晶合成において、溶媒金属中に、窒素ゲッターとしてAl-X系金属間化合物(XはTi、Zr、Hf、V、Nb及びTaから選ばれる元素を表す)を添加することを特徴とする。これにより、無色透明でインクルージョンの殆どない良質なIIa型ダイヤモンド結晶を安価に且つ安定に合成できるので、装飾用途や光学部品に供し得る合成ダイヤモンド単結晶の有利な製法である。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 温度差法によるダイヤモンド単結晶合成において、窒素ゲッターとしてA1-X系金属間化合物（XはTi、Zr、Hf、V、Nb及びTaから選ばれる元素を表す）を添加した溶媒金属を用いることを特徴とするダイヤモンド単結晶の合成方法。

【請求項2】 前記溶媒金属は、Fe、Co、Ni、Mn及びCrの中から選ばれる一種もしくは二種以上からなる金属であり、且つ0.1～6.0重量%の炭素を含むことを特徴とするダイヤモンド単結晶の合成方法。

【請求項3】 前記窒素ゲッターとして添加するA1-X系金属間化合物（XはTi、Zr、Hf、V、Nb及びTaから選ばれる元素を表す）の添加量は前記溶媒金属に対して0.1～5重量%であることを特徴とするダイヤモンド単結晶の合成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、装飾用途や光学部品などに用いられる無色で透明なダイヤモンド単結晶の合成方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】現在市販されている装飾用ダイヤモンドとしては、主に南アフリカ、ソビエト連邦より産出されるものの中から、無色透明で内部欠陥の少ないものを選別して用いている。天然装飾用ダイヤモンドは宝石の中でも最も販売量が多い。また、ダイヤモンドを用いた光学部品として、レーザー窓やIRアンビルセルなどがあるが、いずれも天然原石の中から赤外領域に光の吸収のない透明なダイヤモンド（IIa型と呼ばれる）が選ばれて用いられている。しかし、透明無色な原石の産出は極めて少なく、安定供給や価格に問題がある。

【0003】一方、人工合成によるダイヤモンドは通常、超高压高温下で合成する際に、溶媒中の窒素が結晶格子内に取り込まれるために黄色く着色してしまうが、溶媒中に窒素ゲッターを添加することにより無色透明のダイヤモンドを得ることができる。この窒素ゲッターとしては、たとえば、The Journal of Physical Chemistry, vol. 75, No. 12 (1971) p1838に記載されているように、Alがよく知られている。具体的には、米国特許第4034066号明細書において、Fe溶媒にAlを3～5重量%添加することにより宝石級の無色透明なダイヤモンド単結晶が得られたと記載されている。Al以外の窒素ゲッターを用いた例として、たとえば無機材質研究所研究報告書第39号（1984）第16～19頁に、TiやZrを溶媒金属に添加することにより結晶中の窒素が除去されたという報告がある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかし、特に無色透明の合成ダイヤモンドは合成コストが天然装飾用ダイヤモンドよりはるかに高くなるため、工業生産は行われてい

ない。この理由は、合成には高価で特殊な装置が必要である上に、Alなどを窒素ゲッターとして添加した場合、その添加量の増加に従って、溶媒が結晶中に取り込まれて（以下インクルージョン）不良結晶となることが多くなるため、良質な結晶とするためには成長速度を大幅に下げる必要があるからである。特にTiやZrを窒素ゲッターとして用いた場合は、合成途中に溶媒中に生成した炭化物（TiC、ZrCなど、カーバイドとも称する）が結晶中に取り込まれるため、完全な結晶は得られなくなる。

【0005】本発明者等が行った実験の結果によると、窒素ゲッターとしてAlを用いて溶媒金属に均一混合した場合、無色透明なダイヤモンド結晶を合成するためには、その添加量は溶媒に対し少なくとも4重量%必要であるが、この場合インクルージョンの巻き込みなしに結晶成長させるためには、成長速度を1mg/h以下にする必要がある。この場合、たとえば1カラット（200mg）の結晶を合成するには200時間の合成時間を要し、製造コストは膨大なものとなる。また、Ti、Zrなど、Alより窒素との反応性の高い物質を窒素ゲッターとして溶媒に均一添加した場合、添加量は1重量%でも無色透明な結晶となるが、成長速度を大幅に低下させたとしてもインクルージョン（カーバイド）が多く、良質な結晶は殆ど得られない。本発明はこのような問題を解決し、窒素ゲッターを加えて無色透明でしかもインクルージョンのない良質なダイヤモンド単結晶を容易に製造できる新規な製法の提供を目的とするものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、温度差法によるダイヤモンド単結晶合成において、窒素ゲッターとしてA1-X系金属間化合物（XはTi、Zr、Hf、V、Nb及びTaから選ばれる元素を表す）を添加した溶媒金属を用いることを特徴とするものである。本発明において、前記溶媒金属としては、Fe、Co、Ni、Mn及びCrの中から選ばれる一種もしくは二種以上からなる金属であり、0.1～6.0重量%の炭素を含むものが特に好ましい。また、本発明における前記窒素ゲッターとして添加するA1-X系金属間化合物（XはTi、Zr、Hf、V、Nb及びTaから選ばれる元素を表す）の添加量は、前記溶媒金属に対して0.1～5重量%であることが特に好ましい。

【0007】上記の問題を解決するため、本発明者らは、添加する窒素ゲッターについて種々検討したところ、溶媒中にAlを添加すると同時に、Ti、Zr、Hfなどの窒素との反応性の高い元素を添加すれば、窒素の除去効率が上がり、またTiCやZrCなど合成中に溶媒中に生成した炭化物が結晶に取り込まれることが少なくなり、比較的にはよい成長速度でも良質なIIaタイプのダイヤモンド結晶が得られることを見いだした。さらに検討を重ねたところ、AlとTiからなる金属間化合

3

物などを窒素ゲッターとして用いれば、さらに窒素の除去効率が上がり、またTiCなどの炭化物の生成が大幅に抑えられ、インクルージョンの混入がかなり少なくなることがわかった。その結果、従来の2倍程度の速い成長速度でも良質なIIa結晶が得られることを確認し、本発明を完成するに至った。

【0008】図1は本発明の一具体例であって、結晶合成用の試料室構成を示す図であり、2はAl-X系金属間化合物(XはTi、Zr、Hf、V、Nb及びTaから選ばれる元素を表す)の粉末が予め添加されている溶媒金属である。なお、図1中、1は炭素源、3は種結晶、4は絶縁体、5は黒鉛ヒーター、6は圧力媒体を示す。金属間化合物の例として、たとえばAl-Ti系金属間化合物としては、AlTi、Al₃Ti、Al₂Ti、AlTi₃などが、Al-Zr系金属間化合物としては、AlZr、Al₃Zr、Al₂Zr、Al₃Zr₂、Al₃Zr₅、Al₂Zr₃、AlZr₂、AlZr₃などが、Al-Hf系金属間化合物としては、AlHf、Al₃Hf、Al₂Hf、Al₃Hf₂、Al₃Hf₄、Al₂Hf₃などが挙げられる。その他、Al-V系、Al-Hf系、Al-Ta系金属間化合物各種も用いることができる。これらの金属間化合物の添加量はできるだけ少ない方が好ましいが、溶媒金属に対して0.1重量%より少ないと窒素が十分に除去されずに結晶がかなり黄色味を帯びてくる。また、5重量%を越えると、結晶中にインクルージョンが多く取り込まれるようになる。

【0009】ここで図1の溶媒金属2は、Fe、Co、Ni、Mn、Crの中から選ばれる一種もしくは二種以上からなる金属であり、種結晶溶解防止のため0.1~6.0重量%の炭素を予め添加しておく。炭素添加量が0.1重量%未満もしくは炭素を含まない溶媒金属を用いた場合、種結晶上にPtなどの種結晶溶解防止材を配置する必要があるが、種結晶防止材を配置することは多結晶化やインクルージョンの巻き込みの原因となり、好ましくない。また、炭素添加量が6重量%を越えると、自然核発生が起こりやすくなり、種結晶以外の部所より結晶成長するため結晶同士が干渉し、良質な結晶が得られなくなる。

【0010】本発明に用いる種結晶、炭素源等はこの種の技術分野で公知のものをを用いることができる。また、温度差法による合成の条件等は適宜選択することができる。具体的な例は後記する実施例に挙げられる。

【0011】

【作用】本発明によるダイヤモンド合成方法によると、Al-X系金属間化合物(XはTi、Zr、Hf、V、Nb及びTaから選ばれる元素を表す)を窒素ゲッターとして溶媒金属に添加する。その結果、従来よりかなり速い成長速度でも良質なIIaダイヤモンド結晶が得られる。この理由について、Al-Ti系の金属間化合物を

4

例にして次に具体的に述べる。先にも述べたように、Alのみを窒素ゲッターとして用いた場合は、無色透明なダイヤモンド結晶を合成するためには、4重量%以上という多量の添加を必要とする。そのためインクルージョンが結晶中に取り込まれ易く、良質な結晶とするためには成長速度を1mg/hr以下にする必要がある。またTiのみを窒素ゲッターとして添加した場合、添加量は~1重量%という微量でも無色透明な結晶となるが、TiCが溶媒中に多量に生成し、たとえ結晶の成長速度を大幅に低下させたとしてもインクルージョン(カーバイド)の混入が多く、良質な結晶は殆ど得られない。しかし、窒素ゲッターとしてTiを添加するとともに、低粘性で炭化物を形成しないAlを同時に添加することで、生成したTiCを溶媒金属中に拡散させることができ、インクルージョンの混入をある程度抑えることができる。さらに本発明のように、AlとTiからなる金属間化合物たとえばAlTiやAl₃Ti、AlTi₃などを添加した場合、孤立したTiがなくなるためTiCの生成が減少し、またたとえ分解してTiCが生成してもAlが近傍に存在するため、これによりTiCは容易に溶媒中に拡散される。その結果、インクルージョンのない良質な結晶がかなり得やすくなる。また、窒素の除去効率も、Tiと同程度で、1重量%程度の微量の添加量でも殆ど窒素が除去される。以上のように、窒素ゲッターとしてAl-Ti系の金属間化合物を用いることにより、AlもしくはTiを単独もしくは複合で用いる場合より、速い成長速度で無色透明でインクルージョンのない良質なIIaダイヤモンド結晶IIaダイヤモンド結晶を合成することが可能となる。具体的にはAl-Ti金属間化合物を溶媒金属に対し1重量%添加した場合、成長速度2.5mg/hrでも、無色透明な良質なIIaダイヤモンド結晶が得られる。

【0012】

【実施例】以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

実施例1

溶媒の原料として粒径50~100μmの高純度Fe粉末、Co粉末、グラファイト粉末を用い、

Fe:Co:C=60:40:4.5(重量比)

となるように配合した。これにさらに平均粒径50μmのAlTi金属間化合物粉末(約5重量%のAlTi₃を含む)を、溶媒金属量に対して1重量%添加し、十分に混合した。この混合粉末を型押し成形し、脱ガス、焼成したもの(直径20mm、厚み10mm)を溶媒とした。炭素源にはダイヤモンドの粉末、種結晶には直径約500μmのダイヤモンド結晶3個を用いた。図1に示す試料室構成で、炭素源と種部に約30℃の温度差がつくように加熱ヒーター内にセットした。これを超高圧発生装置を用いて、圧力5.5GPa、温度1300℃で70時間保持し、ダイヤモンドの合成を行った。その結

5

果、0.7~0.9カラットの無色透明なインクルージョンの殆どない良質なIIa型のダイヤモンド結晶3個が得られた。ESRにより結晶中の窒素濃度を測定すると、いずれも0.1ppm以下であった。磁気天秤によりインクルージョン濃度を測定すると、いずれも0.3重量%以下であった。

【0013】実施例2~4

AlTi金属間化合物粉末の添加量を溶媒金属量に対し*

	実施例2	実施例1	実施例3	実施例4
AlTi添加量(重量%)	0.5	1.0	2.0	4.0
窒素量(ppm)	0.1-0.2	0.1未満	0.1未満	0.1未満
インクルージョン量(重量%)	0.3未満	0.3未満	0.3未満	0.3-0.5

【0015】窒素量は0.2ppm以下では殆ど無色透明で、装飾用途や光学部品等に用いるには問題とならない。また、インクルージョン量は0.5重量%以下では種結晶付近、すなわち結晶の下部のごく一部に分布しているだけであり、少し研磨することで除去できるため、殆ど問題とならない程度である。したがって、いずれも装飾用途、光学部品用途に適用可能な品質を有する。また、成長速度は2~2.5mg/hrであり、これは従来技術で同様の結晶を合成するための限界成長速度の2倍以上である。

【0016】実施例5

AlTi金属間化合物粉末の代わりに、AlZr金属間化合物粉末を用いた他は実施例1と同様にして、本発明によりダイヤモンド結晶を合成した。その結果、実施例1と殆ど同じ、良質なIIa型ダイヤモンド結晶が得られた。

【0017】実施例6

AlTi金属間化合物粉末のかわりに、AlHf金属間化合物粉末を用いた他は実施例1と同様にして、本発明によりダイヤモンド結晶を合成した。その結果、実施例1と殆ど同じ、良質なIIa型ダイヤモンド結晶が得られた。

【0018】実施例7

実施例1に示したAlTi金属間化合物粉末の代わりに、AlTi金属間化合物(約20%のAlTiを含む)粉末を用いた他は実施例1と同様にして、本発明によりダイヤモンド結晶を合成した。その結果、実施例1と殆ど同じ、良質なIIa型ダイヤモンド結晶が得られた。

【0019】実施例8

実施例1に示したAlTi金属間化合物粉末の代わりに、AlTi金属間化合物(約10%のAlTiを含む)粉末を用いた他は実施例1と同様にして、本発明に

6

*て0.5、2.0、4.0重量%と変えた他は実施例1と同様にして、ダイヤモンド合成を行った。いずれも0.8カラット前後の良質なIIa型ダイヤモンド結晶が得られた。窒素濃度およびインクルージョン量の測定結果を実施例1とあわせて表1に示す。

【0014】

【表1】

よりダイヤモンド結晶を合成した。その結果、実施例1と殆ど同じ、良質なIIa型ダイヤモンド結晶が得られた。

【0020】実施例9

実施例1に示したAlTi金属間化合物粉末の代わりに、AlV金属間化合物粉末を用いた他は実施例1と同様にして、本発明によりダイヤモンド結晶を合成した。その結果、実施例1と殆ど同じ、良質なIIa型ダイヤモンド結晶が得られた。

【0021】実施例10

実施例1に示したAlTi金属間化合物粉末の代わりに、AlNb金属間化合物粉末を用いた他は実施例1と同様にして、本発明によりダイヤモンド結晶を合成した。その結果、実施例1と殆ど同じ、良質なIIa型ダイヤモンド結晶が得られた。

【0022】実施例11

溶媒の原料として粒径50~100μmの高純度Fe粉末、Ni粉末、Co粉末、グラファイト粉末を用い、Fe:Ni:Co:C=60:30:10:4.2(重量比)となるように配合し、その他は実施例1と同様にして本発明に従いダイヤモンド結晶を合成した。その結果、実施例1と殆ど同じ、良質なIIa型ダイヤモンド結晶が得られた。

【0023】実施例12

溶媒の原料として粒径50~100μmの高純度Fe粉末、Ni粉末、Mn粉末、グラファイト粉末を用い、Fe:Ni:Mn:C=60:30:10:4.0(重量比)となるように配合し、その他は実施例1と同様にして本発明に従いダイヤモンド結晶を合成した。その結果、実施例1と殆ど同じ、良質なIIa型ダイヤモンド結晶が得られた。

7

【0024】実施例13

溶媒の原料として粒径50～100 μ mの高純度Fe粉末、Ni粉末、グラファイト粉末を用い、

Fe:Ni:C=70:30:3.5 (重量比)

となるように配合し、その他は実施例1と同様にして本発明に従いダイヤモンド結晶を合成した。その結果、実施例1と殆ど同じ、良質なIIa型ダイヤモンド結晶が得られた。

【0025】実施例14

溶媒の原料として粒径50～100 μ mの高純度Co粉末とグラファイト粉末を用い、

Co:C=100:4.7 (重量比)

となるように配合し、合成温度条件を1350℃にした他は実施例1と同様にして本発明に従いダイヤモンド結晶を合成した。その結果、実施例1と殆ど同じ、良質なIIa型ダイヤモンド結晶が得られた。

【0026】実施例15

溶媒の原料として粒径50～100 μ mの高純度Ni粉末とグラファイト粉末を用い、

Ni:C=100:4.2 (重量比)

20

8

となるように配合し、合成温度条件を1350℃にした他は実施例1と同様にして本発明に従いダイヤモンド結晶を合成した。その結果、実施例1と殆ど同じ、良質なIIa型ダイヤモンド結晶が得られた。

【0027】実施例16

AlTi金属間化合物粉末を金属溶媒量に対し1重量%添加するかわりに、AlTi金属間化合物粉末0.5重量%、AlZr金属間化合物粉末0.5重量%を添加した他は実施例1と同様にした、本発明に従いダイヤモンド結晶を合成した。その結果、実施例1と殆ど同じ、良質なIIa型ダイヤモンド結晶が得られた。

【0028】比較例1～6

AlTi金属間化合物粉末を添加せず、かわりに平均粒径50 μ mのTi粉末もしくはAl粉末を添加した。これらの添加量を種々変えた他は実施例1と同様にして、ダイヤモンド結晶の合成を試みた。得られたダイヤモンド結晶の窒素濃度およびインクルージョン濃度の測定結果を表2にまとめて示す。

【表2】

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
Al添加量(重量%)	4	1	0	0	0	1
Ti添加量(重量%)	0	0	0	1	2	1
窒素量(ppm)	3	7	88	0.2	0.1未満	0.1未満
インクルージョン量(重量%)	2.5	0.4	0.3未満	1.3	2.6	0.5

【0029】いずれの結晶も窒素量が多く黄色いため、もしくはインクルージョンが多すぎるため、装飾用途や光学部品等には用いることができないものであった。

【0030】比較例7

溶媒の原料として粒径50～100μmの高純度Fe粉末、Ni粉末、Co粉末を用い、

Fe:Ni:Co=60:30:10(重量比)

となるように配合し、炭素(グラファイト)を添加しなかった他は実施例1と同様にして、ダイヤモンド結晶の合成を試みた。その結果、種結晶は溶媒中に完全に溶解して消失してしまい、ダイヤモンドの成長は認められなかった。

【0031】比較例8

溶媒の原料として粒径50～100μmの高純度Fe粉

末、Ni粉末、Co粉末、グラファイト粉末を用い、Fe:Ni:Co:C=60:30:10:7(重量比)

40 となるように配合した他は実施例1と同様にして、ダイヤモンド結晶の合成を試みた。その結果、種結晶以外のところよりダイヤモンドが多数自然核発生し、このため結晶同士が干渉し、良質な結晶は殆ど得られなかった。

【0032】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば無色透明でインクルージョンのほとんど無いダイヤモンド結晶を、安価に安定して合成できる。本発明の方法によって合成ダイヤモンドを装飾用途、光学部品用途などに利用することが可能である。

【図面の簡単な説明】

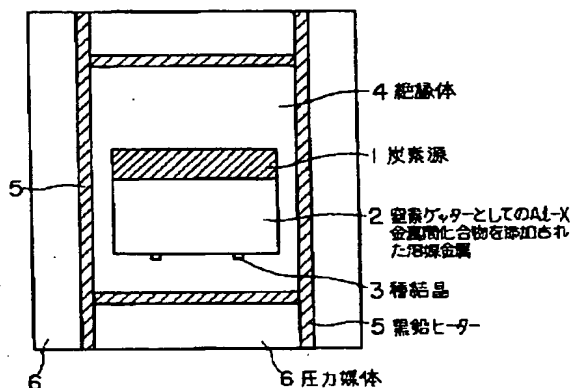
【図1】本発明の一具体例における結晶合成用の試料室構成を示す概略説明図である。

【符号の説明】

- 1 炭素源
2 窒素ゲッターとしてのAl-X金属間化合物を添加

- された溶媒金属
3 種結晶
4 絶縁体
5 黒鉛ヒーター
6 圧力媒体

【図1】



【手続補正書】

【提出日】平成3年11月27日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 温度差法によるダイヤモンド単結晶合成において、窒素ゲッターとしてAl-X系金属間化合物（XはTi、Zr、Hf、V、Nb及びTaから選ばれる元素を表す）を添加した溶媒金属を用いることを特徴とするダイヤモンド単結晶の合成方法。

【請求項2】 前記溶媒金属は、Fe、Co、Ni、Mn及びCrの中から選ばれる一種もしくは二種以上からなる金属であり、且つ0.1～6.0重量%の炭素を含むことを特徴とする請求項1記載のダイヤモンド単結晶の合成方法。

【請求項3】 前記窒素ゲッターとして添加するAl-X系金属間化合物（XはTi、Zr、Hf、V、Nb及びTaから選ばれる元素を表す）の添加量は前記溶媒金属に対して0.1～5重量%であることを特徴とする請求項1又は請求項2記載のダイヤモンド単結晶の合成方法。